

多氯代多环芳烃的质谱裂解规律

彭 银

(安徽师范大学化学与材料科学学院, 安徽省功能性分子固体重点实验室, 安徽 芜湖 241000)

摘要:为揭示多氯代多环芳香化合物的质谱裂解规律, 对 10 种标准多氯代多环芳香化合物(PCAHs)进行电子轰击质谱(EI-MS)和大气压化学电离质谱(APCI-MS)分析。发现在 EI-MS 中, 所有 C—Cl 键均易断裂, 得到失去一个或多个氯原子的碎片峰, 这些碎片峰呈现偶强(失去偶数个氯原子)奇弱(失去奇数个氯原子)的分布规律, 而且大多数 PCAHs 的分子离子峰为基峰。在 APCI-MS 中, 完全由六元芳香环构成的全氯代芳香烃不出现分子离子峰, 而其他的 PCAHs 则均出现分子离子峰和加合峰。

关键词:多氯代多环芳香化合物(PCAHs); 电子轰击质谱(EI-MS); 大气压化学电离质谱(APCI-MS)

中图分类号:O 657. 63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2009)01-12-06

The Fragmentation Patters of Polychlorinated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

PENG Yin

(College of Chemistry and Materials Science, Anhui Normal University,
Anhui Key Laboratory of Functional Molecular Solids, Wuhu 241000, China)

Abstract: 10 polychlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (PCAHs) were analyzed by electron bombard ionization mass spectrometry (EI-MS) and MS equipped with atmospheric pressure chemical ionization source (APCI-MS). In the EI-MS mode, the C—Cl bonds in all the PCAHs are liable to break, and the abundance of the peaks which lose even Cl atoms are stronger than that of peaks which lose odd Cl atoms. In the APCI-MS mode, the perchlorinated aromatic hydrocarbons which consist of six-member rings do not produce molecular ionic peaks, while the other PCAHs give both molecular ionic peaks and adduct ionic peaks.

Key words: polychlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons(PCAHs); EI-MS; APCI-MS

多氯代多环芳香化合物(PCAHs)是一类重要的毒性化合物, 在环境中长期存在且分布广泛^[1-3]; 另一方面, PCAHs 具有重要的应用价值, 它在分子识别^[4-6]、碳笼离子的研究^[7-12]、富

勒烯的研究^[13-15]等方面具有重大意义。因此, 开展对 PCAHs 的研究工作具有现实意义。

对 PCAHs 的质谱分析研究工作很少, 部分原因是缺乏标准样品。在质谱研究中发现, 由于

氯原子具有特征同位素分布,所以通过化合物的分子离子峰,由各同位素峰的分布情况来确定化合物中氯原子的数目,从而无需通过高分辨质谱分析确定其分子式。本工作对溶剂热法合成分离得到的 10 多种纯净化合物,进行电子轰击质谱(EI-MS)和大气压化学电离质谱(APCI-MS)分析,揭示 PCAHs 的电离规律,从而为其他 PCAHs 的质谱分析、分子式的确定提供可靠依据,为 PCAHs 的研究工作提供帮助。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Finnigan LCQ 型质谱仪,配有电喷雾离子源(ESI)和大气压化学电离源(APCI)及 Explore 1.2 数据处理系统;Finnigan GCQ 型质谱仪,配有电子轰击(EI)离子源。

1.2 主要材料与试剂

甲苯、甲醇(均为分析纯):上海振欣试剂厂。10 种多氯代多环芳香化合物均为溶剂热法合成^[16],纯度 100%。将 10 种化合物分别溶解于甲苯溶剂中,用于 EI-MS 和 APCI-MS 直接进样。

1.3 实验条件

质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,传输线温度 280 ℃,离子源温度 200 ℃,激活电压 1.5 V,质量扫描范围 m/z 5~700;大气压化学电离(APCI)离子源,蒸发温度 350 ℃,毛细管温度 175 ℃,毛细管电压-4.49 V,辅助气体流速 15 mL·min⁻¹,鞘气流速 65 mL·min⁻¹,工作电压:2.52 kV。流动相为甲醇,直接进样法进样。

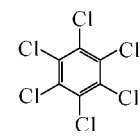
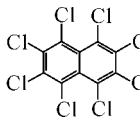
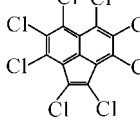
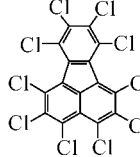
2 结果与讨论

2.1 EI-MS 分析

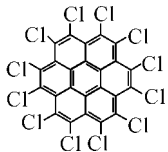
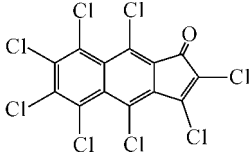
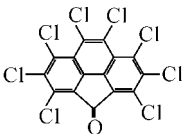
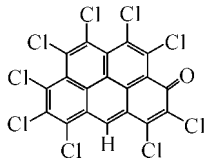
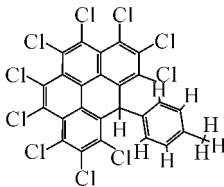
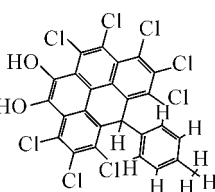
10 种化合物的分子结构和相对分子质量列于表 1,10 种 PCAHs 化合物的 EI-MS 质谱分析结果列于表 2。这 10 种化合物的 EI 质谱存在很大的差别,但有明显的规律性。根据这 10 种化合物的结构特点,将其分为 3 类;第 1 类是全氯代 PCAHs,如 I、II、III、IV、V;第 2 类是含羰基的 PCAHs,如 VI、VII 和 VIII;第 3 类是含甲基基的 PCAHs,如 IX 和 X。

下面对这 3 类化合物的质谱峰分布进行描述,并总结规律。

表 1 10 种 PCAHs 的分子结构和相对分子质量
Table 1 The structures and the relative molecular weight of 10 kinds of PCAHs

化合物	名称	相对分子质量	分子式	结构式
I	全氯代苯 Perchlorobenzene	282	C ₆ Cl ₆	
II	全氯代萘 Perchloronaphthalene	400	C ₁₀ Cl ₈	
III	全氯代萆烯 Perchloroacenaphthylene	424	C ₁₂ Cl ₈	
IV	全氯代荧蒹 Perchlorofluoranthene	542	C ₁₆ Cl ₁₀	

续表

化合物	名称	相对分子质量	分子式	结构式
V	全氯代六苯并苯 Perchlorocoronene	708	C ₂₄ Cl ₁₂	
VI	全氯苯[f]茚-1-酮 Perchlorobenzo[f]inden-1-one	452	C ₁₃ Cl ₈ O	
VII	全氯代五[def]菲-4-酮 Perchloropenta[def]phenanthren-4-one	476	C ₁₅ Cl ₈ O	
VIII	6H-1,2,4,5,7,8,9,10,11-九氯苯[cd]芘-3-酮 6H-1,2,4,5,7,8,9,10,11-nonachlorobenzo[cd]pyren-3-one	560	C ₁₉ Cl ₉ OH	
IX	6-(p-甲苯)-6H-1,2,3,4,5,7,8,9,10,11-十氯苯[cd]芘 6-(p-Tolyl)-6H-1,2,3,4,5,7,8,9,10,11-decachloro-benzo[cd]pyrene)	670	C ₂₆ Cl ₁₀ H ₈	
X	6-(p-甲苯)-6H-1,11-二羟基-2,3,4,5,7,8,9,10-八氯苯[cd]芘 (6-(p-Tolyl)-6H-2,3,4,5,7,8,9,10-octachlorobenzo[cd]pyren-1,11-dihydroxy)	634	C ₂₆ Cl ₈ H ₁₀ O ₂	

第 1 类 PCAHs(全氯代芳香化合物)化合物化学键解离方式有氯原子成对失去,并呈现偶强奇弱的碎片峰分布的特点。尽管质谱图中也出现失去奇数个氯原子的碎片峰,但这种碎片离子丰度很低。如全氯代化合物 V,分子离子峰(m/z 714)丰度为 100%,失去 2 个氯原子碎片峰(m/z 642)丰度为 34%,失去 4 个氯原子碎片峰(m/z 572)丰度为 29%,失去 6 个氯原子碎片峰(m/z 500)丰度 14%,其他所有失去奇数个氯原子的碎片峰丰度均少于 12%;化合物 I、II 和 III 均呈现这一分布特点。对于化合物 I,尽管裂解方式也呈现相似性,但无论是丢掉奇数个氯还是偶数个氯,碎片峰丰度均很弱(12%以下),这是因为,PCAHs 中氯原子上的 p 电子可与芳环

上的 π 电子发生 p— π 共轭作用,芳环越多,p— π 共轭作用就越强,那么就削弱了 C—Cl 键强度,从而 C—Cl 易断裂,易于失去氯原子。

全氯代芳香化合物质谱分布另一个特点是分子离子峰均为最强峰(丰度为 100%)。

第 2 类 PCAHs 为含羰基的 PCAHs,其裂解方式不同于全氯代芳香化合物。它们以失去羰基(C=O)为主,其次失去氯原子,失去氯原子的碎片峰质谱分布同全氯代芳香化合物一样,呈现偶强奇弱的分布特点。化合物 VIII 出现相对分子量少 28(—CO)的次强峰,由该离子减 70(—2Cl)的碎片是更弱的峰。同样的裂解方式也存在于结构相似的化合物 6H-benzo[cd]pyren-6-one^[17],phenalenone^[18] 中。化合物 VI 和 VII 裂

解方式与以上略有不同,相对分子质量少 100 ($-\text{COCl}_2$) 的碎片峰为次强峰,相对分子质量少 28 ($-\text{CO}$) 的碎片峰较弱,示于表 2。这 2 组羰基化合物质谱分布特点表明,羰基所处的位置不同,其裂解强度存在较大的差别。化合物Ⅵ和Ⅶ的羰基都处在五元环位置上时,此位置的羰基不易裂解,失去羰基的碎片峰为较弱的峰;化合物Ⅷ羰基处在六元环上,此位置的羰基易裂解,失去羰基的碎片峰为第二强峰。因此认为,对于 PCAHs,六元环上的羰基比五元环上的羰基更易裂解。

含羰基 PCAHs 裂解的另一个特征是分子离子峰均为最强峰(100%)。

第 3 类 PCAHs 中,化合物Ⅸ和 X 具有相同的碳骨架,骨架环上有一个 SP^3 杂化的碳原子,这个碳原子通过 $\text{C}-\text{C}$ 单键外接一个甲苯基团,

甲苯基团以近似垂直的方式与骨架环相连。连接甲苯基的 $\text{C}-\text{C}$ 单键键长为 $1.53\text{\AA}$,比正常的 $\text{C}-\text{C}$ 单键键长($1.51\text{\AA}$)长一些^[16],从而使它的键能降低,因此,在 EI 电离源中很容易断键,失去甲苯基团。含甲苯基的 PCAHs 质谱分布特点为:甲苯基裂解,出现相对分子质量少 91 ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$) 的基峰,而分子离子峰变为次强峰;失去氯原子的碎片峰也呈现偶强奇弱的分布特点。质谱分布特点表明,在化合物Ⅸ和 X 中,易于在 SP^3 杂化碳位置断开 $\text{C}-\text{C}$ 单键,失去取代基甲苯。在相似骨架结构化合物中^[19],只要与骨架上 SP^3 杂化碳原子相连的基团,在 EI 源中均易被解离,解离后的碎片峰为最强峰。因此认为,只要是 PCAHs 骨架上通过 SP^3 杂化碳原子外接的基团,在 EI 电离源中都被裂解,裂解后的碎片峰为最强峰。

表 2 10 种化合物的 EI-MS 分析结果
Table 2 EI-MS analysis results of 10 PCAHs

化合物	碎片峰
I (C_6Cl_6)	284(100), 249(11, $-\text{Cl}$), 214(7, -2Cl)
II (C_{10}Cl_8)	404(100), 367(5, $-\text{Cl}$), 332(38, -2Cl), 262(6, -4Cl)
III (C_{12}Cl_8)	428(100), 391(6, $-\text{Cl}$), 356(32, -2Cl), 286(19, -4Cl)
IV ($\text{C}_{16}\text{Cl}_{10}$)	546(100), 511(12, $-\text{Cl}$), 476(58, -2Cl), 402(33, -4Cl), 332(22, -6Cl)
V ($\text{C}_{24}\text{Cl}_{12}$)	714(100), 679(13, $-\text{Cl}$), 642(34, -2Cl), 607(7, -3Cl), 572(29, -4Cl), 500(14, -6Cl)
VI ($\text{C}_{13}\text{Cl}_8\text{O}$)	456(100), 428(26, $-\text{CO}$), 391(5, $-\text{COCl}$), 356(41, $-\text{COCl}_2$), 286(20, $-\text{COCl}_3$)
VII ($\text{C}_{15}\text{Cl}_8\text{O}$)	480(100), 443(10, $-\text{Cl}$), 415(14, $-\text{COCl}$), 380(42, $-\text{COCl}_2$), 345(12, $-\text{COCl}_3$), 310(24, $-\text{COCl}_4$)
VIII ($\text{C}_{19}\text{Cl}_9\text{OH}$)	564(100), 536(60, $-\text{CO}$), 501(13, $-\text{COCl}$), 464(39, $-\text{COCl}_2$), 429(7, $-\text{COCl}_3$), 394(21, $-\text{COCl}_4$), 359(6, $-\text{COCl}_5$)
IX ($\text{C}_{26}\text{Cl}_{10}\text{H}_8$)	674(23), 639(10, $-\text{Cl}$), 583(100, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 549(6, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Cl}$), 514(35, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Cl}_2$), 442(12, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Cl}_3$)
X ($\text{C}_{26}\text{Cl}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$)	638(20), 547(100, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 510(15, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Cl}$), 475(34, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Cl}_2$), 461(3, -4Cl)

虽然对多种纯 PCAHs 进行 EI-MS 分析,可得到较为理想的质谱结果,但实际分析的 PCAHs 样品多为混合物,只有预先经色谱分离才能得到单一样品的质谱图。电子轰击离子源只能与气相色谱联用,而 PCAHs 的沸点普遍较高,在气相色谱的极限升温温度($300\text{ }^\circ\text{C}$)下,仅六氯苯能勉强过柱,因此,EI-MS 对混合物中

PCAHs 测定的实际应用价值不高。要寻求实用的分析 PCAHs 的质谱分析方法,首先必须考虑选择能与适用的分离方式配合的电离源。

2.2 APCI-MS 分析

大气压电离(API)是目前液相色谱(包括毛细管电泳)和质谱联用的主要接口,包括 ESI、APCI 等多种方式。ESI 应用最为普遍,尤其对

生物大分子的质谱分析极为重要,但 ESI 只适用于离子或强极性分子,而对于 PCAHs 并不适合;APCI 对分子极性要求不高,可用于 PCAHs 的分析。

对 10 种 PCAHs 进行 APCI-MS 分析,分析结果列于表 3。总结这 10 种 PCAHs 的裂解规律:(1)所有的 PCAHs(除Ⅶ之外)都产生加合离子峰(与分子离子的相对分子质量差 19 的峰);(2)全部由六元芳香环构成,不含氧、氢的 PCAHs 没有分子离子峰。在 PCAHs 中,C—C 键键能高于 C—Cl 键键能,裂解时应先失去氯原子,这一点在 EI-MS 中已得到证明,因此,在 APCI-MS 中出现的碎片离子应与 C—Cl 键的断裂有关。对加合离子同位素峰分布的分析也肯

定了它是裂解了一个氯原子后的产物,然而,加合离子与分子离子的相对分子质量之差为 19,这一现象具有普遍性。可以认为,加合离子的形成与 APCI 离子源的环境(甲醇为流动相)有关。无论从键长还是从键能考虑,C—Cl 键肯定比 C—C 键容易断裂。但是,失去一个氯形成的离子很不稳定,所以在 EI-MS 中强度很低;但在 APCI-MS 中,该不稳定离子可以从流动相捕获甲氧基,再失去甲基,生成稳定的“相对分子质量减 19”的加合离子。由于 APCI 是软电离,不足以打断连接甲苯基的 C—C 键和连接羰基(C=O)的 C—C 键,所以没有观察到失去甲苯基的离子和失去 C=O 或 COCl₂ 的离子(它们在 EI-MS 中出现)。

表 3 10 种化合物的 APCI-MS 分析结果
Table 3 APCI-MS analysis results of 10 PCAHs

化合物	分子离子峰	加合离子峰	化合物	分子离子峰	加合离子峰
I (C ₆ Cl ₆)	—	263(62), 265(100), 267(59), 269(16)	Ⅵ (C ₁₃ Cl ₈ O)	452(21), 454(60), 56(100), 458(55), 460(12), 462(2)	—
Ⅱ (C ₁₀ Cl ₈)	—	381(26), 383(100), 385(85), 387(34), 389(10)	Ⅶ (C ₁₅ Cl ₈ O)	476(38), 478(90), 80(100), 482(70), 484(28), 486(18)	457(42), 459(75), 461(72), 463(40), 465(12), 467(4)
Ⅲ (C ₁₂ Cl ₈)	424(14), 426(38), 428(40), 430(25), 432(10), 434(2)	405(25), 407(100), 409(92), 411(50), 413(11), 415(1)	Ⅷ (C ₁₉ Cl ₉ OH)	560(18), 562(48), 564(100), 566(70), 568(22), 570(5)	541(9), 543(15), 545(28), 547(21), 549(10), 551(5)
Ⅳ (C ₁₆ Cl ₁₀)	542(12), 544(22), 546(60), 548(41), 550(12), 552(2)	523(30), 525(83), 527(100), 529(78), 531(41), 533(15)	Ⅸ (C ₂₆ Cl ₁₀ H ₈)	670(5), 672(28), 674(42), 676(34), 678(20), 680(8)	651(30), 653(98), 655(100), 657(86), 659(42), 661(10)
V (C ₂₄ Cl ₁₂)	—	689(17), 691(62), 693(100), 695(97), 697(63), 699(29)	X (C ₂₆ Cl ₈ H ₁₀ O ₂)	634(11), 636(41), 638(50), 640(25), 642(12), 644(5)	615(42), 617(100), 619(98), 621(54), 623(20), 625(5)

APCI-MS 分析发现,分析样品除产生加合离子峰外,并未发生进一步的解离,所以,如果分析的样品有多种组分,仍可由 APCI-MS 直接确定各组分的相对分子质量。对未知的 PCAHs,即使检测不到其分子离子峰,也可将加合离子的质量加上 19 而得到样品的相对分子质量,进而确定其分子式。APCI 电离源作为质谱接口,可与 HPLC 联用,通过 HPLC 的分离可逐一对各种组分进行质谱测试。

3 结 论

对 10 种 PCAHs 进行 EI-MS 和 APCI-MS 分析,给出了在不同离子源条件下,10 种化合物的裂解规律。在 EI 电离源中,全氯代芳香化合物和含羰基的 PCAHs 裂解时,分子离子峰为基峰,而含甲苯基的 PCAHs 裂解时,相对分子质量少 91(—C₆H₄CH₃) 的碎片峰为基峰。在 PCAHs 裂解时,失去氯原子的碎片峰均呈现偶强奇弱的分布特点。对于含羰基的 PCAHs,六

元环上的羰基比五元环上的羰基更易解离。在 APCI 电离源中,10 种 PCAHs 具有明显的裂解规律:(1)所有的 PCAHs(除 VI 之外)都产生加合峰;(2)全部由六元芳香环构成,不含氧、氢的 PCAHs 没有分子离子峰。

参考文献:

- [1] KOPER O B, WOVCHKO E A, GLASS J A. Decomposition of CCl_4 on CaO [J]. *Langmuir*, 1995, 11;2 054-2 059.
- [2] HAGLUND P, ALSBERG I, BERGMAN A, et al. Analysis of halogenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air, snow and automobile exhaust[J]. *Chemosphere*, 1987, 16 (10/11/12): 2 441-2 450.
- [3] NIRMAIER H P, FISCHER E, MEYER A, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples using high-performance liquid chromatography with amperometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 1996, 730(1/2):169-175.
- [4] BAIRD T, GALL J H, MACNICOL D D, et al. Perchlorocoronene; a novel host precursor[J]. *J Chem Soc Chem Comm*, 1988, 22; 1 471-1 472.
- [5] GALL J H, MACNICOL D D, WELSH P A. Discovery and crystal structure of a novel chlorocarbon host: perchlorofluorene-9-spirocyclohexa-2', 5'-diene[J]. *Tetrahedron Lett*, 1985, 26 (33): 4 005-4 008.
- [6] VECIANA J, CARILLA J, MOLINS E. Free radicals as clathrate hosts: crystal and molecular structure of 1 : 1 perchlorotriphenylmethyl radical-benzene[J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1987, 11; 812-814.
- [7] KROTO H W. Smaller carbon species in the laboratory and space[J]. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1994, 138: 1-17.
- [8] LIFSHITZ C, PERES T, AGRANAT I. Properties of carbon cluster ions, C_n^+ , formed by dissociative ionization [J]. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1989, 93(2):149-163.
- [9] SUN J, GRÜTZMATCHER H F, LIFSHITZ C. Ion/molecule reactions of carbon cluster ions and acrylonitrile[J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115; 8 382-8 388.
- [10] SUN J, GRÜTZMATCHER H F, LIFSHITZ C. Gas phase reactions of carbon cluster Ions with crotononitrile[J]. *J Phys Chem*, 1994, 98;4 536-4 542.
- [11] SUN J, GRÜTZMATCHER H F, LIFSHITZ C. Gas-phase reactions of carbon cluster ions with isomeric chloropropenes[J]. *Int J Mass Spectrum Ion Processes*, 1994, 138:49-61.
- [12] SUN J, CALTAPANIDES S, GRÜTZMATCHER H F. Isomeric C_{24}^+ carbon cluster ions derived from perchlorocoronene reactions of carbon-cluster ions with pyridine[J]. *J Phys Chem A*, 1998, 102; 2 408-2 414.
- [13] XIE S Y, HUANG R B, YU L J, et al. Microwave synthesis of fullerenes from chloroform[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75;2 764-2 766.
- [14] XIE S Y, HUANG R B, HUANG W J, et al. Glow discharge synthesis and molecular structures of perchlorofluoranthene and other perchlorinated fragments of buckminsterfullerene [J]. *Chem Commun*, 1998, 18; 2 045-2 046.
- [15] XIE S Y, DENG S L, YU L J, et al. Synthesis, separation, and characterization of fullerenes and their chlorinated fragments in the glow discharge reaction of chloroform [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(9): 1 734-1 738.
- [16] XIE SY, PENG Y, CHEN M, et al. On assembling polychlorinated aromatic hydrocarbons from carbon tetrachloride via dichlorocarbene intermediary by a solvothermal reaction; a reaction pattern from carbene-ylide interconversion[J]. *J Org Chem*, 2005, 70(4): 1 400-1 407.
- [17] GOLD A. Carbon black adsorbates separation and identification of a carcinogen and some oxygenated polyaromatics[J]. *Anal Chem*, 1975, 47; 1 469-1 472.
- [18] KOWTENTIS P A, CHEN Y, CAO Y. Perchlorophenalenyl radical[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123; 3 864-3 871.
- [19] HARA O, YAMAMOTO K. The chemistry of phenalenium systems X X XI the synthesis, dimerization, and trapping of 6-methylenebenzo[cd]pyrene [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1980, 53 (7);2 036-2 039.